

# CORROSION-RESISTANT PERMANENT MAGNET AND MANUFACTURE THEREOF

**Publication number:** JP63217601

**Publication date:** 1988-09-09

**Inventor:** NAKAMURA HIROKO; TOKUHARA HIROKI; MIYAO YUKIMITSU

**Applicant:** SUMITOMO SPEC METALS

**Classification:**

- **International:** B22F3/24; C22C33/02; C22C38/00; H01F1/053; H01F1/057; H01F41/02; B22F3/24; C22C33/02; C22C38/00; H01F1/032; H01F41/02; (IPC1-7): B22F3/24; C22C38/00; H01F1/04; H01F41/02

- **European:** H01F1/057B8C

**Application number:** JP19870052283 19870306

**Priority number(s):** JP19870052283 19870306

**Report a data error here**

## Abstract of JP63217601

**PURPOSE:** To contrive improvement in corrosion-resisting property by a method wherein the component of the title permanent magnet is specifically prescribed, and an oxidation-resistant resin layer is provided on the surface of the oxide film grown on the surface of the sintered permanent magnet body having a tetragonal phase as the main phase. **CONSTITUTION:** R (R contains at least a kind of Nd, Pr, Dy, Ho and Tb, or at least a kind of La, Ce, Sm, Gd, Er, Eu, Tm, Yb, Lu and Y is added to the above) 10-30 atomic %, B of 2-28 atomic %, Fe of 65-80 atomic % are used as the main composition, and an oxidation-resistant resin layer is provided on the surface of the oxide film grown on the surface of the sintered permanent magnet body having a tetragonal phase as the main phase. The above-mentioned corrosion-resistant permanent magnet can be obtained by dipping the permanent magnet body, having an oxide film grown in the manufacturing process of the sintered permanent magnet body, into the resin solution containing the nonvolatile residue of 5-20 wt. %, or by performing sintering after coating the resin solution on the permanent magnet body, and an oxidation-resistant resin layer is provided on the oxide film of the permanent magnet. As a result, the corrosion-resistant property of the Fe-B-R permanent magnet body in the atmosphere of relative humidity 90% can be improved.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-217601

⑤ Int. Cl.

H 01 F 1/04  
B 22 F 3/24  
C 22 C 38/00  
H 01 F 41/02

識別記号

1 0 2  
3 0 3

庁内整理番号

H-7354-5E  
Z-7511-4K  
D-6813-4K  
G-8323-5E

④ 公開 昭和63年(1988)9月9日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

④ 発明の名称 耐食性永久磁石及びその製造方法

② 特 願 昭62-52283

② 出 願 昭62(1987)3月6日

⑦ 発 明 者 中 村 浩 子 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内  
⑦ 発 明 者 徳 原 宏 樹 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内  
⑦ 発 明 者 宮 尾 幸 光 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内  
① 出 願 人 住友特殊金属株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目22番地  
③ 代 理 人 弁理士 押田 良久

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

耐食性永久磁石及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1

R(RはNd、Pr、Dy、Ho、Tbのうち少なくとも1種あるいはさらに、La、Ce、Sm、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Lu、Yのうち少なくとも1種からなる)10原子%~30原子%、

B 2原子%~28原子%、

Fe 65原子%~80原子%を主成分とし、主相が正方晶相からなる焼結永久磁石体表面に生成した酸化被膜面上に、

耐酸化性樹脂層を有することを特徴とする耐食性永久磁石。

2

R(RはNd、Pr、Dy、Ho、Tbのうち少なくとも1種あるいはさらに、La、Ce、Sm、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Lu、Yのうち少なくとも1種からなる)10原子%~30原子%、

B 2原子%~28原子%、

Fe 65原子%~80原子%を主成分とし、主相が正方晶相からなる焼結永久磁石体の製造工程において生成した酸化被膜を有する前記永久磁石体を、

不揮発残部5wt%~20wt%含有の樹脂溶液中に浸漬するか、あるいは永久磁石体に前記樹脂溶液を塗布後焼付けし、

前記永久磁石体の酸化被膜上に耐酸化性樹脂層を設けたことを特徴とする耐食性永久磁石の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 利用産業分野

この発明は、高磁気特性を有しかつ耐食性にすぐれたFe-B-R系永久磁石に係り、永久磁石体製造中に生成した表面の酸化被膜上に、浸透、密着性よく樹脂層を設け、耐食性、特に、60℃、相対湿度90%の雰囲気における耐食性を著しく向上させたFe-B-R系永久磁石とその製造方法に関する。

## 背景技術

本発明者は先に、NdやPrを中心とする資源的に豊富な軽希土類を用いてB,Feを主成分とし、高価なSmやCoを含有せず、従来の希土類コバルト磁石の最高特性を大幅に越える新しい高性能永久磁石として、Fe-B-R系永久磁石を提案した(特開昭59-46008号公報、特開昭59-89401号公報)。

前記磁石合金のキュリー点は、一般に、300℃～370℃であるが、Feの一部をCoにて置換することにより、より高いキュリー点を有するFe-B-R系永久磁石を得(特開昭59-64733号、特開昭59-132104号)、さらに、前記Co含有のFe-B-R系希土類永久磁石と同等以上のキュリー点並びにより高い(BH)maxを有し、その温度特性、特に、iHcを向上させるため、希土類元素(R)としてNdやPr等の軽希土類を中心としたCo含有のFe-B-R系希土類永久磁石のRの一部にDy、Tb等の重希土類のうち少なくとも1種を含有することにより、25MGOe以上の極めて高い(BH)maxを保有したままで、iHcをさらに向上させたCo含有のFe-B-R系

体表面にスプレー法あるいは浸漬法によって、厚膜の耐食性樹脂層を被覆した永久磁石を提案(特願昭58-171907号)した。

#### 従来技術の問題点

従来、前記Fe-B-R系永久磁石表面に耐食性樹脂層を設けるには、不揮発残部の多い樹脂溶液を使用するため、前記樹脂溶液の粘性が大きく、焼結磁石製造工程にて生成した酸化被膜上に、十分な密着性を持たせ、かつ簡単に被着することが困難であるため、永久磁石体表面の生成酸化被膜を除去する必要があり、製造工程が煩雑となる問題があった。

#### 発明の目的

この発明は、Fe-B-R系永久磁石体の耐食性、特に、60℃、相対湿度90%の雰囲気における耐食性を著しく向上させることを目的とし、また、耐食性を向上させるための前記永久磁石体の製造工程において、表面の生成酸化被膜を除去することなく、簡単な処理にて前記耐食性を付与できる製造方法を目的としている。

希土類永久磁石を提案した(特開昭60-34005号)した。

しかしながら、上記のすぐれた磁気特性を有するFe-B-R系磁気異方性焼結体からなる永久磁石は主成分として、空气中で酸化し次第に安定な酸化物を生成し易い希土類元素及び鉄を含有するため、磁気回路に組込んだ場合に、磁石表面に生成する酸化物により、磁気回路の出力低下及び磁気回路間のばらつきを惹起し、また、表面酸化物の脱落による周辺機器への汚染の問題があった。

そこで、出願人は、上記のFe-B-R系永久磁石の耐食性の改善のため、磁石体表面に無電解めっき法あるいは電解めっき法により耐食性金属めっき層を被覆した永久磁石(特願昭58-162350号)を提案したが、本めっき法では永久磁石体及び焼結体で有孔性のため、この孔内にめっき前処理での酸性溶液またはアルカリ溶液が残留し、経年変化とともに腐食する恐れがあり、また磁石体の耐薬品性が劣るため、めっき時に磁石表面が腐食されて密着性・防蝕性が劣る問題があった。そのため磁石

#### 発明の構成と効果

この発明は、60℃、相対湿度90%の雰囲気におけるFe-B-R系永久磁石体の耐食性を向上させ得る簡単な工程の表面処理を目的に、表面に酸化被膜を生成した永久磁石体の表面処理について種々検討した結果、焼結永久磁石体製造工程、特に、焼結後、あるいは焼結後切削加工し、さらに時効処理して表面に生成した数μm厚みの酸化被膜を除去することなく、所要濃度に不揮発残部を低減した樹脂溶液に含浸あるいは該溶液を塗布することにより、表面粗度の粗い酸化被膜への浸透性及び密着性にすぐれた耐酸化性樹脂層を付与できることを知見し、この発明を完成したものである。

すなわち、この発明は、

R(RはNd、Pr、Dy、Ho、Tbのうち少なくとも1種あるいはさらに、La、Ce、Sm、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Lu、Yのうち少なくとも1種からなる)10%～30原子%、  
B 2原子%～28原子%、

Fe 65原子%~80原子%を主成分とし、主相が正方晶相からなる焼結永久磁石体表面に生成した酸化被膜面上に、

耐酸化性樹脂層を有することを特徴とする耐食性永久磁石である。

また、さらに、前記焼結永久磁石体の製造工程において生成した酸化被膜を有する永久磁石体を、

不揮発残部5wt%~20wt%含有の樹脂溶液中に浸漬するか、あるいは永久磁石体に前記樹脂溶液を塗布後焼付けし、

前記永久磁石体の酸化被膜上に耐酸化性樹脂層を設けたことを特徴とする耐食性永久磁石の製造方法である。

#### 発明の好ましい実施態様

この発明において、Fe-B-R系焼結永久磁石体表面に酸化被膜を生成させる製造工程としては、以下の工程が好ましい。

成型体を還元性または非酸化性雰囲気中にて900℃~1200℃の温度で焼結し、時効処理する工

前記熱処理にてFe-B-R系永久磁石体表面に生成する酸化被膜の厚みは、1 $\mu$ m~5 $\mu$ mが好ましく、さらに好ましくは1 $\mu$ m~2 $\mu$ mである。

この発明において、酸化被膜上に被着する耐酸化性樹脂としては、エポキシ樹脂、熱硬化型アクリル樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ビニル樹脂、シリコン樹脂、等の塗料用樹脂を用い、溶液中の不揮発残部を5wt%~20wt%に希釈することにより、酸化被膜への浸透性を高め、密着度を向上させる。

溶液中の不揮発残部が5wt%未満では、焼結永久磁石体の酸化被膜面上に形成される樹脂層が薄く耐食性の改善効果が少なく、また、20wt%を越えると、溶液粘度が高くなり、酸化被膜への浸透性が悪く密着性が低下し、耐食性が劣化するため好ましくない。

前記樹脂溶液は、真空含浸法、浸漬法、スプレー法、ハケ塗り法、等により、永久磁石体の酸化被膜上に被着し、その後焼付けるが、得られた樹脂層の厚みは、5 $\mu$ m以上であれば永久磁石体の

程や、時効処理後に寸法精度出しの研削加工し、その後研削液除去のために行なう100℃~600℃の熱処理工程、あるいは前記の焼結後、寸法精度出しの研削加工し、さらに時効処理する工程など、100℃~1200℃の熱処理にて、焼結永久磁石体表面に酸化被膜を生成させる。要するに、

①焼結→時効処理、

②焼結→研削加工→時効処理

③焼結→時効処理→研削加工→熱処理 の工程である。

また、この発明において、時効処理は、一段時効処理あるいは多段時効処理のいずれでもよく、一段時効処理の場合、真空中、不活性ガス、還元性ガス中で、350℃~焼結温度以下、好ましくは450℃~800℃の温度にて、0.5時間~8時間の処理が好ましく、また、二段以上の多段時効処理の場合は、800℃~900℃で0.5時間~6時間の初段時効処理、さらに、二段目以降は400℃~750℃で2時間~30時間の条件が好ましい。

耐食性が向上するが、25 $\mu$ mを越えると、すぐれた寸法精度が得難くなるため、5 $\mu$ m~25 $\mu$ m厚みが好ましい。

さらに上記の樹脂中に酸化亜鉛、クロム酸亜鉛、鉛等の防錆用顔料を含有してもよく、あるいはベンゾトリアゾールを含有するものでもよい。

#### 永久磁石の成分限定理由

この発明の永久磁石に用いる希土類元素Rは、組成の10原子%~30原子%を占めるが、Nd、Pr、Dy、Ho、Tbのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La、Ce、Sm、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Lu、Yのうち少なくとも1種を含むものが好ましい。

また、通常Rのうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物(ミッシュメタル、ジウム等)を入手上の便宜等の理由により用いることができる。

なお、このRは純希土類元素でなくてもよく、工業上入手可能な範囲で製造上不可避な不純物を含有するものでも差支えない。

Rは、上記系永久磁石における、必須元素であって、10原子%未満では、結晶構造が $\alpha$ -鉄と同一構造の立方晶組織となるため、高磁気特性、特に高保磁力が得られず、30原子%を越えると、Rリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(Br)が低下して、すぐれた特性の永久磁石が得られない。よって、希土類元素は、10原子%~30原子%の範囲とする。

Bは、この発明による永久磁石における、必須元素であって、2原子%未満では、菱面体構造が主相となり、高い保磁力(iHc)は得られず、28原子%を越えると、Bリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(Br)が低下するため、すぐれた永久磁石が得られない。よって、Bは、2原子%~28原子%の範囲とする。

Feは、上記系永久磁石において、必須元素であり、65原子%未満では残留磁束密度(Br)が低下し、80原子%を越えると、高い保磁力が得られないので、Feは65原子%~80原子%の含有とする。

9.5原子%以下のV、8.5原子%以下のCr、8.0原子%以下のMn、5.0原子%以下のBi、9.5原子%以下のNb、9.5原子%以下のTa、9.5原子%以下のMo、9.5原子%以下のW、2.5原子%以下のSb、7原子%以下のGe、3.5原子%以下のSn、5.5原子%以下のZr、9.0原子%以下のNi、9.0原子%以下のSi、1.1原子%以下のZn、5.5原子%以下のHf、のうち少なくとも1種を添加含有、但し、2種以上含有する場合は、その最大含有量は当該添加元素のうち最大値を有するものの原子%以下の含有させることにより、永久磁石の高保磁力化が可能になる。

結晶相は主相が正方晶であることが、微細で均一な合金粉末より、すぐれた磁気特性を有する焼結永久磁石を作製するのに不可欠である。

また、この発明の永久磁石は平均結晶粒径が1~80 $\mu$ mの範囲にある正方晶系の結晶構造を有する化合物を主相とし、体積比で1%~50%の非磁性相(酸化物相を除く)を含むことを特徴とする。

また、この発明の永久磁石において、Feの一部をCoで置換することは、得られる磁石の磁気特性を損うことなく、温度特性を改善することができるが、Co置換量がFeの20%を越えると、逆に磁気特性が劣化するため、好ましくない。Coの置換量がFeとCoの合計量で5原子%~15原子%の場合は、(Br)は置換しない場合に比較して増加するため、高磁束密度を得るために好ましい。

また、この発明の永久磁石は、R,B,Feの他、工業的生産上不可避的不純物の存在を許容できるが、Bの一部を4.0原子%以下のC、3.5原子%以下のP、2.5原子%以下のS、3.5原子%以下のCuのうち少なくとも1種、合計量で4.0原子%以下で置換することにより、永久磁石の製造性改善、低価格化が可能である。

また、下記添加元素のうち少なくとも1種は、R-B-Fe系永久磁石に対してその保磁力、減磁曲線の角型性を改善あるいは製造性の改善、低価格化に効果があるため添加することができる。

9.5原子%以下のAl、4.5原子%以下のTi、

この発明による永久磁石は、保磁力 $iH_c \geq 1 \text{ kOe}$ 、残留磁束密度 $Br > 4 \text{ kG}$ 、を示し、最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ は、 $(BH)_{\max} \geq 10 \text{ MGOe}$ を示し、最大値は25MGOe以上に達する。

また、この発明による永久磁石のRの主成分が、その50%以上をNd及びPrを主とする軽希土類金属が占める場合で、R12原子%~20原子%、B4原子%~24原子%、Fe74原子%~80原子%、を主成分とするとき、 $(BH)_{\max}$  35MGOe以上のすぐれた磁気特性を示し、特に軽希土類金属がNdの場合には、その最大値が45MGOe以上に達する。

また、この発明において、60℃、相対湿度90%の環境に長時間放置する耐食試験で、極めて高い耐食性を示す永久磁石として、Nd 11at%~15at%、Dy 0.2at%~3.0at%、かつNdとDyの総量が12at%~17at%であり、B 5at%~8at%、Co 0.5at%~13at%、Al 0.5at%~4at%、C 1000 ppm以下を含有し、残部Fe及び不可避的不純物からなる場合が好ましい。

## 実施例

出発原料として、純度99.9%の電解鉄、フェロボロン合金、純度99.7%以上のNd、Dy、Co、Alを使用し、これらを配合後高周波溶解し、その後水冷銅鑄型に鑄造し、 $14\text{Nd}-0.5\text{Dy}-7\text{B}-6\text{Co}-2\text{Al}$ -残Fe(at%)なる組成の鑄塊を得た。

その後インゴットを粗粉碎、次に微粉碎し、平均粒度 $3\mu\text{m}$ の微粉末を得た。

この微粉末を金型に挿入し、 $12\text{KOe}$ の磁石中で配向し、磁界と直角方向に、 $1.5\text{ t/cm}^2$ の圧力で長さ $20\text{mm}\times$ 幅 $10\text{mm}\times$ 厚み $8\text{mm}$ 寸法に成形した。

得られた成形体を $1100^\circ\text{C}$ 、1時間、Ar中の条件で焼結し、その後放冷し、さらにAr中で $580^\circ\text{C}$ 、2時間の時効処理を施して、永久磁石を作製した。

なお、得られた永久磁石体表面の生成酸化被膜厚みは $1\sim 2\mu\text{m}$ であった。

次に、前記永久磁石体試験片を、溶剤にて洗浄し乾燥させた後、不揮発残部10wt%のシリコン樹脂溶液中に浸漬し、酸化被膜面に被着させ、常温

にて3時間乾燥させたのち、 $150^\circ\text{C}$ で1時間焼付けを施し、酸化被膜上に $5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の耐酸化性樹脂層を設けた。

比較のため、前記と同組成の焼結永久磁石体に生成した酸化被膜を、研削加工により全面除去したのち、上記と同一の樹脂被着条件にて、永久磁石体表面にシリコン樹脂層を設けた(比較例1)。

また、前記と同組成の焼結永久磁石体に生成した酸化被膜を除去することなく、永久磁石体を不揮発残部30wt%のシリコン樹脂溶液中に浸漬した後、前記条件にて乾燥、焼付けして樹脂層を設けた(比較例2)。

前記3種の試験片を、 $60^\circ\text{C}$ 、相対湿度90%の雰囲気中に500時間放置したのち、磁石特性、発錆状況及び樹脂層密着性を調べた。その結果は第1表に示すとおりである。

以下余白

第1表

	耐食性試験 外観状況	樹脂 密着性	樹脂 平均 厚み $\mu\text{m}$	磁気特性					
				耐食性試験前			耐食性試験後		
				Br(kG)	iHc (kOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)	Br(kG)	iHc (kOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)
本 発 明	500時間後 発錆なく良好	蒸着目 試験 良好	5	12.3	15.4	35.7	12.3	15.3	35.7
比 較 例 1	500時間後 発錆	蒸着目 試験 良好	7	12.3	15.3	35.6	12.3	14.0	33.2
比 較 例 2	500時間後 塗膜剥れ 発錆	蒸着目 試験 不良	18	12.3	15.3	35.6	—	—	—

出願人 住友特殊金属株式会社

代理人 押 田 良 久

